

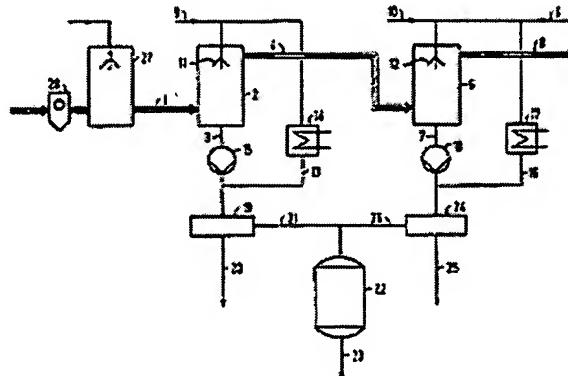
Process and appts. to purify flue gas

Patent number: DE4424367
Publication date: 1996-01-18
Inventor: SCHOTT MANFRED (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
 - **International:** B01D53/34; B01D51/10; C01B7/07; C01B17/90
 - **European:** B01D51/10; B01D53/00C; B01D53/14H; B01D53/50C;
 B01D53/75; C01B7/07B; C01B17/74
Application number: DE19944424367 19940711
Priority number(s): DE19944424367 19940711

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4424367

The flue gas is cooled until the water and the HCl it contains condenses. The condensate is sep'd. and the gas is further cooled with addn. of H₂O₂, so that H₂SO₄ is formed from the H₂O₂ and SO₂ in the gas. The H₂SO₄ is sep'd. and the purified gas is passed out. Also claimed is an appts. to purify flue gas by the above process. The device has a gas inlet (1) linked to the first cooler (2), from which a condensate line (3) and gas line (4) leave. A gas line (5) runs to a second cooler which has a H₂O₂ feed (6) and H₂SO₄ (7) and gas (8) exit lines. The gas is moistened before or during condensation, and cooled to 45-55 deg C to condense the water and HCl. The gas remaining after condensation is cooled to 34-45 deg C before or during addn. of H₂O₂. This condensate is concentrated to selling grade HCl, and the vapour produced during concn. is condensed and purified in an anion-exchanger. The H₂SO₄ is concentrated to selling grade H₂SO₄. The flue gas may be freed of dust before condensation. There may be a device (27) to moisten the gas in line (1). The condensate line (3) is linked to a rectification device (19) to concentrate the HCl. From the rectification device (19), there is a conc. HCl exit line (20) and a water exit line (21) running to an anion-exchanger (22). The H₂SO₄ line (7) is linked to a distn. device (24) to concentrate the H₂SO₄.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 24 367 A 1

⑥ Int. Cl. 6:
B 01 D 53/34
B 01 D 51/10
C 01 B 7/07
C 01 B 17/80

DE 44 24 367 A 1

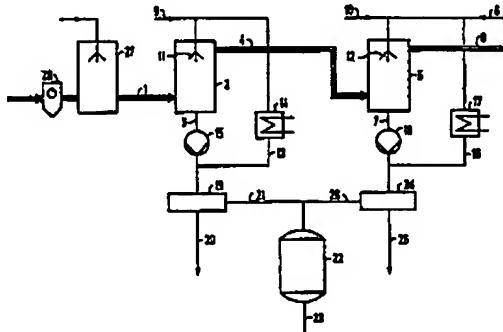
⑪ Aktenzeichen: P 44 24 367.7
⑪ Anmeldetag: 11. 7. 94
⑪ Offenlegungstag: 18. 1. 96

⑪ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦ Erfinder:
Schott, Manfred, 80798 München, DE

⑥ Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von Rauchgas

⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas. Es ist vorgesehen, daß das Rauchgas in einer ersten Kühlvorrichtung (2) abgekühlt wird, bis im Rauchgas enthaltenes Wasser zusammen mit im Rauchgas enthaltenem HCl kondensiert. Das dabei entstehende Kondensat wird abgetrennt und das verbleibende Rauchgas in einer zweiten Kühlvorrichtung (5) weiter abgekühlt. Dabei wird über eine Zuleitung (6) H₂O₂ zugemischt, wodurch aus dem H₂O₂ und im Rauchgas enthaltenem SO₂ Schwefelsäure gebildet wird, die abgetrennt wird. Von der zweiten Kühlvorrichtung (5) wird über eine Rauchgasableitung (8) gereinigtes Rauchgas abgegeben. Das Kondensat aus der ersten Kühlvorrichtung (2) kann zu handelsüblicher Salzsäure aufkonzentriert werden. Die von der zweiten Kühlvorrichtung (5) abgegebene Schwefelsäure kann ebenso auf eine handelsübliche Konzentration aufkonzentriert werden. Bei der Rauchgasreinigung nach der Erfindung fallen verwertbare Produkte an.



DE 44 24 367 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11.85 508 083/121

7/30

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas. Dabei kommt es besonders darauf an, daß aus dem Rauchgas HCl und SO₂ entfernt werden. Beide Stoffe sind Schadstoffe und sollen daher möglichst nicht freigesetzt werden.

Bisher übliche Rauchgas-Reinigungsverfahren sehen den Einsatz von alkalischen Stoffen vor, die mit HCl oder SO₂ chemisch reagieren. Dabei werden Salze gebildet, die in der Regel auf Sonderdeponien endgelagert werden müssen. Beispielsweise werden als alkalische Stoffe Laugen, beispielsweise Natronlauge, Hydroxide, beispielsweise Calciumhydroxid oder auch Carbonate, beispielsweise Calciumcarbonat, eingesetzt.

Bei den bekannten Reinigungsverfahren fallen große Salzmengen an, die nicht verwertbar sind. Nur wenige Salze, beispielsweise Calciumsulfat, können einer sinnvollen Verwendung zugeführt werden. Die Menge des bei der Rauchgasreinigung erzeugten Calciumsulfats übersteigt jedoch den Bedarf, so daß auch dieses Salz einem Endlager zugeführt werden muß.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Einrichtung zur Reinigung von Rauchgas anzugeben, die sich dadurch auszeichnet, daß verwertbare und wirtschaftlich einsetzbare Endprodukte neben dem gereinigten Rauchgas anfallen.

Die Aufgabe, ein geeignetes Verfahren anzugeben, wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß das Rauchgas abgekühlt wird bis im Rauchgas enthaltenes Wasser zusammen mit im Rauchgas enthaltenem HCl kondensiert, daß das dabei entstehende Kondensat abgetrennt wird, daß das verbleibende Rauchgas weiter abgekühlt und ihm Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zugesetzt wird, wodurch aus dem Wasserstoffperoxid und im Rauchgas enthaltenem Schwefeldioxid (SO₂) Schwefelsäure (H₂SO₄) gebildet wird, daß die gebildete Schwefelsäure (H₂SO₄) abgetrennt wird und daß gereinigtes Rauchgas abgegeben wird.

Da HCl-Gas nur zusammen mit Wasser kondensiert, ist die geschilderte Abtrennung von HCl nur möglich, wenn das Rauchgas ausreichend feucht ist. Das Verfahren zum Reinigen von Rauchgas nach der Erfindung ist daher insbesondere vorteilhafterweise für Rauchgas geeignet, das thermischen Müllverwertungsanlagen entstammt. Da der Müll feucht ist, ist auch das in einer solchen Anlage gebildete Rauchgas feucht. Beispielsweise kann das Verfahren nach der Erfindung zum Reinigen von Rauchgas eingesetzt werden, das beim aus der EP O 302 310 B1 bekannten Schweiß-Brenn-Verfahren anfällt.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß als Endprodukte keine Salze anfallen, die einem Endlager zugeführt werden müßten. Vielmehr fallen verwertbare Endprodukte, nämlich das HCl enthaltende Kondensat und Schwefelsäure an. Beide Stoffe können auf einfache Weise in technisch einsetzbare Salzsäure bzw. Schwefelsäure umgewandelt werden. Man kommt bei der Rauchgasreinigung ohne Endlager aus.

Beispielsweise wird das Rauchgas vor oder während der Kondensation angefeuchtet. Das ist erforderlich, falls das zu reinigende Rauchgas eine so geringe Feuchte aufweist, daß HCl nicht durch Kondensation entfernt werden kann. Durch das Anfeuchten des Rauchgas es kann auch trockenes Rauchgas mit dem Verfahren nach der Erfindung gereinigt werden.

Das Rauchgas wird, damit Wasser zusammen mit HCl

kondensiert, auf beispielsweise 45° C bis 55° C, insbesondere auf ca. 50° C, abgekühlt. Dadurch wird gewährleistet, daß aus dem heißen Rauchgas, dessen Temperatur zunächst ca. 160° C beträgt, das Wasser und auch HCl auskondensieren.

Das nach dem Abtrennen des Kondensats verbleibende Rauchgas wird vor oder während der Zugabe von Wasserstoffperoxid auf 35° C bis 45° C, insbesondere auf ca. 40° C, weiter abgekühlt. In diesem Temperaturbereich reagiert das zugegebene Wasserstoffperoxid mit dem noch im Rauchgas vorhandenen Schwefeldioxid, wodurch Schwefelsäure gebildet wird, die abgegeben werden kann.

Das HCl enthaltende Kondensat wird beispielsweise zu handelsüblicher Salzsäure aufkonzentriert. Dabei wird beispielsweise in einem Rektifizierungsprozeß, z. B. 20%ige Salzsäure gebildet.

Die Schwefelsäure kann beispielsweise zu handelsüblicher Schwefelsäure, deren Konzentration zwischen 20% und 96% liegen kann, aufkonzentriert werden.

Mit den Konzentrationsstufen wird der Vorteil erzielt, daß die beim Verfahren zum Reinigen von Rauchgas nach der Erfindung anfallenden Stoffe in handelsübliche Produkte umgewandelt werden.

Der beim Aufkonzentrieren des HCl enthaltenden Konzentrates anfallende Abdampf könnte noch restliches HCl-Gas enthalten. Daher wird beispielsweise der Abdampf kondensiert und in einem Anionenaustauscher gereinigt. Den Anionenaustauscher verläßt dann reines Wasser, das abgegeben werden kann. Der kondensierte Abdampf kann auch statt einem Anionenaustauscher einer Wasseraufbereitung zugeführt werden.

Beispielsweise wird das Rauchgas vor der Kondensation entstaubt. Damit wird der Vorteil erzielt, daß möglichst reine Salzsäure und Schwefelsäure gewonnen werden.

Zum Abkühlen des Rauchgas es kann beispielsweise ein Kühlmittel verwendet werden. Diesem Kühlmittel kann die beim Abkühlen des Rauchgases aufgenommene Wärmeenergie wieder entzogen werden, so daß dasselbe Kühlmittel wieder verwendet werden kann. Als Kühlmittel können beim ersten Abkühlsschritt das HCl-haltige Kondensat und beim zweiten Abkühlsschritt die noch eine niedrige Konzentration aufweisende Schwefelsäure verwendet werden.

Die Aufgabe, eine geeignete Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas anzugeben, wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß eine Rauchgaszuleitung mit einer ersten Kühlvorrichtung verbunden ist, von der eine Kondensatleitung und eine Rauchgasleitung ausgehen, daß die Rauchgasleitung mit einer zweiten Kühlvorrichtung verbunden ist, die mit einer Zuleitung für Wasserstoffperoxid (H₂O₂) in Verbindung steht, und von der eine Ableitung für Schwefelsäure (H₂SO₄) und eine Rauchgasableitung ausgehen.

Von dieser Einrichtung werden vorteilhafterweise neben gereinigtem Rauchgas nur verwertbare Endprodukte abgegeben.

Der Rauchgaszuleitung ist beispielsweise eine Vorrichtung zum Anfeuchten des Rauchgases zugeordnet. Damit wird gewährleistet, daß HCl auch aus sehr trockenem Rauchgas entfernt werden kann.

Die Kondensatleitung steht beispielsweise mit einer Konzentriereinrichtung, die eine Rektifizierungsanlage sein kann, in Verbindung. Dort kann das Kondensat in 20%ige Salzsäure und Wasser aufgeteilt werden. Das Wasser, das zunächst als Dampf anfällt, der später kondensiert, kann noch HCl-Residuen enthalten.

Daher ist beispielsweise die Dampf- oder Wasserableitung der Konzentriereinrichtung mit einem Anionenaustauscher verbunden, der eine Ableitung für gereinigtes Wasser aufweist. Im Anionenaustauscher werden HCl-Reste zurückgehalten.

Die Ableitung für Schwefelsäure ist beispielsweise mit einer anderen Konzentriereinrichtung, die eine Destillationsvorrichtung sein kann, verbunden. Dort wird die Schwefelsäure in eine handelsübliche Form überführt. Von der Destillationsvorrichtung werden einerseits Wasser und andererseits Schwefelsäure mit einer Konzentration bis 96% abgegeben.

Zur Kühlung des Rauchgases in der ersten Kühlvorrichtung steht beispielsweise deren Kondensatableitung über einen Wärmetauscher, der Wärmeenergie abführt, mit einer Sprühvorrichtung, die sich in der ersten Kühlvorrichtung befindet, in Verbindung. Damit wird der Vorteil erzielt, daß nach einem Anlaufzeitraum kein Kühlmittel von außen zugespeist werden muß. Entsprechendes ist an der zweiten Kühlvorrichtung vorgesehen. Dort steht die Ableitung für Schwefelsäure über einen Wärmetauscher, der Wärmeenergie abführt, mit einer Sprühvorrichtung in der zweiten Kühlvorrichtung in Verbindung. Zur Aufrechterhaltung der Kühlkreisläufe sind Pumpen vorgesehen.

Mit dem Verfahren und der Einrichtung nach der Erfindung wird insbesondere der Vorteil erzielt, daß aus Rauchgas sowohl HCl als auch SO₂ entfernt werden, ohne daß Stoffe anfallen, die einem Endlager zugeführt werden müßten. Es werden vorteilhafterweise nur verwertbare Endprodukte erzeugt.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung näher erläutert:

Die Zeichnung zeigt eine Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas nach der Erfindung, mit der das Verfahren nach der Erfindung durchgeführt werden kann.

Rauchgas, das aus einer Verbrennungsanlage, insbesondere aus einer Schmelz-Brenn-Anlage stammt, hat beispielsweise eine Temperatur, die 160°C beträgt. Dieses Rauchgas wird durch eine Rauchgaszuleitung 1 an die Einrichtung zur Rauchgasreinigung herangeführt. Die Rauchgaszuleitung 1 mündet in eine erste Kühlvorrichtung 2. Dort wird das Rauchgas durch Einspritzen eines Kühlmittels auf ca. 60°C abgekühlt. Dabei kondensiert das Wasser, das im Rauchgas als Dampf vorhanden war. Außerdem kondensiert das HCl-Gas, das ebenfalls Bestandteil des zugeleiteten Rauchgases ist. Von der ersten Kühlvorrichtung 2 geht eine Kondensatableitung 3 für das Kondensat aus, das beispielsweise eine 1%ige HCl-Lösung ist. Außerdem geht von der ersten Kühlvorrichtung 2 eine Rauchgasleitung 4 aus, die in eine zweite Kühlvorrichtung 5 einmündet. Dort wird das Rauchgas, aus dem bereits HCl entfernt worden ist, durch Einspritzen eines Kühlmittels auf ca. 40°C weiter abgekühlt. Gleichzeitig wird über eine Zuleitung 6, die mit der zweiten Kühlvorrichtung 5 in Verbindung steht, Wasserstoffperoxid (H₂O₂) in die zweite Kühlvorrichtung 5 eingespeist. Aus dem im Rauchgas noch enthaltenen Schwefeldioxid (SO₂) und dem Wasserstoffperoxid (H₂O₂) entsteht in der zweiten Kühlvorrichtung 5 Schwefelsäure (H₂SO₄) gemäß der Reaktion SO₂ + H₂O₂ → H₂SO₄. Von der zweiten Kühlvorrichtung 5 gehen eine Ableitung 7 für Schwefelsäure und eine Rauchgasableitung 8 für gereinigtes Rauchgas aus. Sowohl die Salzsäure (HCl) als auch die Schwefelsäure (H₂SO₄) sind verwertbare Produkte. Es fallen keine Stoffe an, die einem Endlager zugeführt werden müßten.

Zur Kühlung des Rauchgases in den beiden Kühlvor-

richtungen 2, 5 können im laufenden Betrieb die abgetrennten Flüssigkeiten beitragen. Nur unmittelbar nach dem Anfahren der Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas muß Kühlflüssigkeit über Zuleitungen 9, 10 Sprühvorrichtungen 11, 12 zugeleitet werden, die sich in den Kühlvorrichtungen 2, 5 befinden. Für den laufenden Betrieb der ersten Kühlvorrichtung 2 steht die Kondensatableitung 3 über eine Kühlleitung 13, in der ein wärmeableitender Wärmetauscher 14 angeordnet ist, mit der Sprühvorrichtung 11 in Verbindung. Für den Umlauf des Kondensats in diesem Kühlkreislauf sorgt eine in der Kondensatableitung 3 angeordnete Pumpe 15. Entsprechend steht die Ableitung 7 für Schwefelsäure über eine Kühlleitung 16, in der ein wärmeableitender Wärmetauscher 17 angeordnet ist, mit der Sprühvorrichtung 12 in Verbindung. Den Transport des Kühlmittels in diesem Kühlkreislauf übernimmt eine in der Ableitung 7 für Schwefelsäure angeordnete Pumpe 18.

Die Kondensatableitung 3 steht zum Aufkonzentrieren der 1%igen Salzsäure mit einer Rektifikationsvorrichtung 19 in Verbindung, von der eine Ableitung 20 für aufkonzentrierte Salzsäure, die beispielsweise 20%ig sein kann, ausgeht. Diese Salzsäure kann abgefüllt und als Chemikalie auf unterschiedliche Weise weiterverwendet werden. Von der Rektifikationsvorrichtung 19 geht auch eine Wasserableitung 21 aus. Da das dort abgeleitete Wasser noch HCl enthalten könnte, steht die Wasserableitung 21 mit einem Anionenaustauscher 22 in Verbindung. Von dort geht eine Ableitung 23 für gereinigtes Wasser (Deionat) aus. Die Wasserableitung 21 kann statt mit einem Anionenaustauscher 22 auch mit einer anderen Wasseraufbereitungsanlage in Verbindung stehen.

Die Ableitung 7 für Schwefelsäure der zweiten Kühlvorrichtung 5 steht mit einer Destillationsvorrichtung 24 in Verbindung. Dort wird die ca. 1,3%ige Schwefelsäure, die über die Ableitung 7 herantransportiert wird, auf eine handelsübliche Konzentration zwischen 20% und 96% aufkonzentriert. Von der Destillationsvorrichtung 24 geht eine Ableitung 25 für aufkonzentrierte Schwefelsäure aus. Diese Schwefelsäure kann genauso wie die Salzsäure abgefüllt und verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten zugeführt werden. Von der Destillationsvorrichtung 24 geht auch eine Wasserableitung 26 aus, die wie die Wasserableitung 21 der Rektifikationsvorrichtung 19 mit dem Anionenaustauscher 22 oder mit einer anderen Wasseraufbereitungsanlage verbunden sein kann.

Die gezeigte Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas gibt über die Rauchgasableitung 8 Rauchgas ab, das sowohl von HCl-Gas als auch von SO₂ befreit ist. Außerdem gereinigtes Rauchgas werden von der Einrichtung nur Stoffe abgegeben, die nicht auf Sonderdeponien endgelagert werden müssen. Alle diese abgegebenen Stoffe sind sogar verwertbar. Über die Ableitung 20 wird aufkonzentrierte Salzsäure und über die Ableitung 25 wird konzentrierte Schwefelsäure abgegeben. Beide Säuren werden in der Chemischen Industrie als Ausgangsstoffe benötigt. Über die Ableitung 23 wird gereinigtes Wasser abgegeben, das abgeleitet werden kann.

Da HCl nur aus feuchtem Rauchgas zuverlässig abgetrennt werden kann, ist der Rauchgaszuleitung 1, falls trockenes Rauchgas vorliegt, eine Vorrichtung 27 zum Anfeuchten des Rauchgases zugeordnet.

Zum Entstauben des Rauchgases kann der Rauchgaszuleitung 1 ein Entstauber (Zyklon) 28 zugeordnet sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Rauchgas, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas abgekühlt wird bis im Rauchgas enthaltenes Wasser zusammen mit im Rauchgas enthaltenem HCl kondensiert, daß das dabei entstehende Kondensat abgetrennt wird, daß das verbleibende Rauchgas weiter abgekühlt und ihm H₂O₂ zugemischt wird, wodurch aus dem H₂O₂ und im Rauchgas enthaltenem SO₂ H₂SO₄ gebildet wird, daß die gebildete H₂SO₄ abgetrennt wird und daß gereinigtes Rauchgas abgegeben wird. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas vor oder während der Kondensation angefeuchtet wird. 15

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas, damit Wasser zusammen mit HCl kondensiert, auf 45° C bis 55° C abgekühlt wird. 20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das nach dem Abtrennen des Kondensats verbleibende Rauchgas vor oder während der Zugabe von H₂O₂ auf 35° C bis 45° C abgekühlt wird. 25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensat zu handelsüblicher Salzsäure aufkonzentriert wird. 30

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der beim Aufkonzentrieren anfallende Abdampf kondensiert und in einem Anionenaustauscher gereinigt wird. 35

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelsäure zu handelsüblicher Schwefelsäure aufkonzentriert wird. 40

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas vor der Kondensation entstaubt wird. 45

9. Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rauchgaszuleitung (1) mit einer ersten Kühvorrichtung (2) verbunden ist, von der eine Kondensatleitung (3) und eine Rauchgasleitung (4) ausgehen, daß die Rauchgasleitung (4) mit einer zweiten Kühvorrichtung (5) verbunden ist, die mit einer Zuleitung (6) für H₂O₂ in Verbindung steht, und von der eine Ableitung (7) für H₂SO₄ und eine Rauchgasableitung (8) ausgehen. 50

10. Einrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Rauchgaszuleitung (1) eine Vorrichtung (27) zum Anfeuchten des Rauchgases zugeordnet ist. 55

11. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensatleitung (3) mit einer Rektifizierungsvorrichtung (19) zum Aufkonzentrieren von Salzsäure verbunden ist. 60

12. Einrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß von der Rektifizierungsvorrichtung (19) eine Ableitung (20) für aufkonzentrierte Salzsäure und eine Wasserableitung (21) ausgehen und daß die Wasserableitung (21) mit einem Anionenaustauscher (22) verbunden ist. 65

13. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ableitung (7) für H₂SO₄ mit einer Destillationsvorrichtung (24) zum Aufkonzentrieren der Schwefelsäure verbunden ist. 70

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

